

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-542360

(P2002-542360A)

(43)公表日 平成14年12月10日(2002. 12. 10)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	特許出願公表番号
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/28	C E S	C 0 8 J 3/28	C E S 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-612369(P2000-612369)  
 (86)(22)出願日 平成12年4月6日(2000. 4. 6)  
 (85)翻訳文提出日 平成12年12月19日(2000. 12. 19)  
 (86)国際出願番号 P C T / I B 0 0 / 0 0 4 2 2  
 (87)国際公開番号 W O 0 0 / 6 3 2 8 7  
 (87)国際公開日 平成12年10月26日(2000. 10. 26)  
 (31)優先権主張番号 0 9 / 2 9 4 , 0 3 7  
 (32)優先日 平成11年4月19日(1999. 4. 19)  
 (33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 パセル テクノロジー カンパニー ベス  
 ローテン フェンノートシャップ  
 オランダ エヌエル-2132 エムエス ホ  
 ーフトドルブ ヘークステーン 66  
 (72)発明者 ダン ヴュ アン  
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19701  
 ベア ヴェロニカ レーン 102  
 (72)発明者 ドン デインション  
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19707  
 ホクシン ステイトン ドライヴ 33  
 (74)代理人 弁理士 中村 稔 (外9名)  
 Fターム(参考) 4F070 AA15 AB19 AB21 HA04 HB02  
 HB05 HB12 HB14  
 4J002 BB11W BB11X BB12W BB12X

(54)【発明の名称】 高い熔融強度を持つ軟質プロピレンポリマーブレンド

## (57)【要約】

ポリマーの照射後の高熔融強度及び低ヤング率を有する  
 ポリマーブレンドは、(1)90より大きいアイソタク  
 チック指数を有するプロピレンホモポリマー又はコポリ  
 マー及び(2)メタロセン触媒を使用して造られる、<  
 24%の結晶化度を有するプロピレンホモポリマー又は  
 コポリマーを含む。このブレンドは、押出しコーティン  
 グ(繊維コーティングを含む)、発泡押出し、ブロー成  
 形及び真空成形用途に使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) (a) プロピレンホモポリマー及び (b) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファーオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれるプロピレンポリマーであって、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファーオレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが90より大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンポリマー、及び、

(2) メタロセン触媒で造られるプロピレンポリマーであって、(a) プロピレンホモポリマー及び (b) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファーオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれ、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファーオレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが、結晶化の熱から測定される24%未満の結晶化度を有するプロピレンポリマー、

とのブレンドから成る組成物であって、該ブレンドが、200℃で7cNより大きい溶融張力と1000MPa未満のヤング率を有する事を特徴とする組成物。

【請求項2】 (1) と (2) が共にプロピレンホモポリマーである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 該ブレンドの溶融張力が、200℃において12cNより大きい、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 該ブレンドのヤング率が900MPa未満である、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 照射されたポリマーブレンドの製造方法であって、

(1) (a) (i) プロピレンホモポリマー及び (ii) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファーオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれるプロピレンポリマーであって、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファーオレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが90より大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンポリマー、及び、

(b) メタロセン触媒で造られるプロピレンポリマーであって、(i) プロピレンホモポリマー及び (ii) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファーオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれ、重合したエチレン含

有量或いは重合したアルファ-オレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが、結晶化の熱から測定される24%未満の結晶化度を有するプロピレンポリマー

とから成るブレンドを調製し、

(2) 該ブレンドを、活性酸素濃度が15容量%未満に確立され且つ維持される環境において、3~12Mradの放射線量で、十分な量のラジカル形成を生起するのに十分であって、材料のゲル化を引起すには不十分である時間、高エネルギーイオン化放射線で照射し、

(3) 照射された材料をその様な環境に二時間までの時間維持し、そして

(4) 照射された材料をその様な環境において、照射された材料中に存在する遊離ラジカルの全てを実質的に不活性化して、照射されたブレンドが、200℃において7cNより大きい溶融張力と1000MPa未満のヤング率を有するように処理を行う事の特徴とする方法。

【請求項6】 (1)の(a)及び(b)が共にプロピレンホモポリマーである、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 (2)における放射線量が、約6~約9Mradである、請求項5に記載の方法。

【請求項8】 該酸素濃度が1容量%未満である、請求項5に記載の方法。

【請求項9】 該ブレンドの溶融張力が、200℃において1.2cNより大きい請求項5に記載の方法。

【請求項10】 該ブレンドのヤング率が900MPa未満である、請求項5に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレンポリマーのブレンドに関する。

## 【従来の技術】

高熔融強度プロピレンポリマーは公知であり、例えば、米国特許第4,916,198号明細書に記載されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

然しながら、これらの材料には脆さがある。この問題を解決する為に様々な方法が試みられており、例えば、軟質ポリマー材料を高熔融強度ポリマー材料とブレンドしたり、軟質ポリマーからなる材料を照射する方法が試みられているが、満足な結果を得ていない。従って、高熔融強度と柔軟性の両方を兼ね備えたプロピレンポリマーの必要性が今尚存在する。

## 【課題を解決するための手段】

【0002】

本発明の組成物は、(1) (a) プロピレンホモポリマー及び (b) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファ-オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれるプロピレンポリマーであって、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファ-オレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが90より大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンポリマー、及び、(2) メタロセン触媒で造られるプロピレンポリマーであって、(a) プロピレンホモポリマー及び (b) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファ-オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれ、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファ-オレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが、結晶化の熱から測定される24%未満の結晶化度を有するプロピレンポリマーとのブレンドから成る。このブレンドは、200℃において7センチニュートン (cN) より大きい熔融張力と、1000MPa未満のヤング率を有する。

他の実施態様においては、照射されたブレンドが、(1) 上述の(1) 及び (

2) から成るブレンドを調製し、(2) 該ブレンドを、活性酸素濃度が15容量%未満に確立され且つ維持される環境において、3~12Mradの放射線量で、十分な量のラジカル形成を生起するのに十分であって、材料のゲル化を引起すには不十分である時間、高エネルギーイオン化放射線で照射し、(3) 照射された材料をその様な環境に二時間までの時間維持し、そして(4) 照射された材料をその様な環境において、照射された材料中に存在する遊離ラジカルの全てを実質的に不活性化して、照射されたブレンドが、200℃において7cNより大きい溶融張力と1000MPa未満のヤング率を有するように処理を行う事によって調製される。

### 【0003】

#### 【発明の実施の態様】

本発明のブレンドの成分(1)は、(a) プロピレンホモポリマー及び(b) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4~8個のアルファーオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれるプロピレンポリマーであって、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファーオレフィン含有量が10%以下である。このプロピレンポリマーは、90より大きい、好ましくは94より大きいアイソタクチック指数を有する。

ブレンドの成分(2)は、メタロセン触媒で造られるプロピレンポリマーであって、(a) プロピレンホモポリマー及び(b) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4~8個のアルファーオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれ、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファーオレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが、結晶化の熱から測定される24%未満の結晶化度を有するプロピレンポリマーである。アタクチックポリマー又はコポリマー、即ち、殆ど或いは全く結晶化度を持たないものが好ましい。上記に特定した低結晶化度のプロピレンポリマーを製造することの出来るメタロセン触媒は、当該技術分野において公知である。その様なメタロセン触媒は、Ti、Zr、又はHfの有機化合物、例えば、ジメチルー又はジブチルシランジイルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドとアルモキサンとの反応生成物である。アタクチックポリプロピレン及び適当な触媒の調製は、米国特許第5,596,052

号明細書に記載されており、参照によってここに導入される。

【0004】

ポリマーブレンドは、又、ポリオレフィン用の通常の添加剤、例えば、耐酸化剤、紫外線安定剤及び制酸剤を含む事が出来る。

ポリマーブレンドを製造する為の一つの方法は、

(1) (a) (i) プロピレンホモポリマー及び (i i) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれるプロピレンポリマーであって、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファオレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが90より大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンポリマー、及び、

(b) メタロセン触媒で造られるプロピレンポリマーであって、(i) プロピレンホモポリマー及び (i i) プロピレンとエチレン又は炭素原子が4～8個のアルファオレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれ、重合したエチレン含有量或いは重合したアルファオレフィン含有量が10%以下であり、該プロピレンポリマーが、結晶化の熱から測定される24%未満の結晶化度を有するプロピレンポリマー

とから成るブレンドを調製し、

(2) 該ブレンドを、活性酸素濃度が15容量%未満に確立され且つ維持される環境において、3～12Mradの放射線量で、十分な量のラジカル形成を生起するのに十分であって、材料のゲル化を引起すには不十分である時間、高エネルギーイオン化放射線で照射し、

(3) 照射された材料をその様な環境に二時間までの時間維持し、そして

(4) 照射された材料をその様な環境において、照射された材料中に存在する遊離ラジカルの全てを実質的に不活性化して、照射されたブレンドが、200℃において7cNより大きい溶融張力と1000MPa未満のヤング率を有するように処理を行う事を含む。

【0005】

ポリマーブレンドは、照射前に、溶液中でポリマーを混合し、この二つの予備形成ポリマーを機械的にブレンドする事によって、或いは、それぞれの成分に対

して異なる触媒を順次に使用して二つのポリマーを調製することによる重合反応でブレンドを造ることによって調製することが出来る。更に、夫々の成分は、別々に照射され、次いで、他の成分とブレンドする事も出来る。二つの成分のブレンド後の照射が好ましい。

「活性酸素」という用語は、照射された材料、特にその材料中の遊離ラジカルと反応する状態に在る酸素を意味する。本発明方法の活性酸素含有量要件は、真空の使用又は環境中の空気の一部又は全部を不活性ガス、例えば、窒素で置換えることによって達成できる。この環境の活性酸素濃度は、好ましくは5容量%未満、より好ましくは1容量%未満である。最も好ましい活性酸素の濃度は、約0.004容量%である。

「rad」という用語は、通常、放射線源に関係なく、照射された材料の1g当たり100エルグのエネルギーを吸収した結果としてもたらされるイオン化放射線量と定義される。イオン化放射線からのエネルギー吸収は、放射線感応染料を含む繊維片がエネルギー吸収感応手段である測定装置である公知の通常の線量計で測定される。「rad」という用語は、イオン化放射線量が、粒子のベッド又は層或いはフィルム又はシートの状態にあつて照射されているプロピレンポリマーの表面に置かれた線量計の繊維の1g当たり100エルグ相当のエネルギー吸収をもたらし事を意味する。

#### 【0006】

イオン化放射線は、どのような種類のものでも良いが、最も実用的な種類は電子及びガンマー線である。電子発生装置から発せられた電子が好ましい。

この方法の第三工程は、一般に、約1分～約2時間、好ましくは約2～90分の時間で行われる。この方法の、遊離ラジカル不活性化又は急冷工程である最終工程は、熱の適用によって、或いは、遊離ラジカルのトラップとして作用する添加剤、例えば、メチルメルカプタンの添加によって行われる。

プロピレンポリマーブレンドを照射する為の方法は、米国特許第4,916,198号明細書に更に詳細に記載されており、ここに参照によって導入される。

照射されたブレンド或いは照射されたポリマーのブレンドは、200℃において7cNより大きい、好ましくは12cNより大きい、最も好ましくは17cN

より大きい溶融張力と、1000MPa未満、好ましくは900MPa未満、最も好ましくは750MPa未満のヤング率を有する。最終生成物にこれらの性質を与える為に必要とされる各成分の量は、放射線量並びに出発材料の分子量で変動する。出発材料の分子量が高ければ高い程、照射後の溶融張力が高くなることは、当該技術分野では良く知られている。放射線量及び出発材料の分子量の選択は、当業者によれば簡単に決定することが出来る。一般に、成分(1)の重量平均分子量は、 $>260,000$ であり、成分(2)の数平均分子量は $>75,000$ である。

#### 【0007】

本発明のブレンドは、例えば、押出しコーティング（繊維コーティングを含む）、真空成形、発泡押出し及びブロー成形の用途において有用である。

以下の実施例において、材料の溶融強度の指標である溶融張力は、200℃でGoettfert Rheotens装置で測定された。このRheotens装置は、感応平衡ビーム上に設けられた二つの対向回転車から成る。溶融ストランドは、キャピラリーダイから押出され、ストランドが破壊するまで回転車の間で引張られる。引張り速度は、最初は、力の基準を確定する為に一定であり、次いで一定の加速が適用される。このテスト中に測定された最大の力が、溶融張力とされる。溶融体の伸展性は、破断時の速度で表される。

動的剪断テスト、即ち、低剪断速度、見掛けの多分散及び $\tan\delta$ テストは、200℃で、コーン及びプレート形状を持つRheometrics Mechanical Spectrometer, Model 605で行った。

照射されたブレンドの性質は、次の方法で測定された。

ヤング率	ASTM D-708-96
降伏点応力	ASTM D1708-96
降伏点歪み	ASTM D1708-96
メルトインデックス (230℃、2.16 kg)	ASTM 1238

分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された。

結晶化度割合 ( $X_c$ ) は、示差熱走査熱量計 (DSC) で、式  $X_c = \Delta H / \Delta$



$H^{\circ}$  (式中、 $\Delta H$ は、溶融における実験的に観察されたエンタルピー変化であり、 $\Delta H^{\circ}$ は、結晶材料の100%溶融におけるエンタルピー変化である) により決定することが出来る。

#### 【0008】

アイソタクチック指数は、キシレン中での不溶オレフィンポリマーの割合と定義される。室温でキシレンに溶解するオレフィンポリマーの質量割合は、2.5 gのポリマーを250 mlのキシレンに室温で、攪拌機付の容器で溶解し、135℃で、20分間攪拌しながら加熱することによって決定される。この溶液を、攪拌を続けながら25℃に冷却し、次いで、30分間攪拌無しで放置して固形分を沈降させる。この固形分をろ紙で濾過し、残った溶液を窒素流で処理して蒸発させ、固形分残さを、80℃で真空乾燥して一定質量とする。室温でキシレンに不溶のポリマーの質量割合がそのポリマーのアイソタクチック指数である。この方法で得られた値は、定義によってポリマーのアイソタクチック指数を構成する沸騰n-ヘプタンでの抽出を介して決定されるアイソタクチック指数に実質的に相当する。

本明細書において、部及び割合は、特に指示がない場合は全て質量である。

#### 【0009】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

この実施例は、チーグラ-ナック触媒を使用して製造したアイソタクチックプロピレンホモポリマー (i-P P) と、メタロセン触媒を使用して製造したアタクチックプロピレンポリマー (m-a P P) の様々な量のブレンド及びi-P P 50%とm-a P P 50%のブレンドの様々な放射線量でのレオロジー性を示すものである。

この実施例及び以下の実施例において使用されるm-a P Pは、攪拌機及び温度調節の為のサーモスタットに連結されたサーモカップルを備えた1ガロンのジャケット付きステンレススチールオートクレープに2.1リットルのプロピレンを加える事によって調製された。次いで、反応器は50℃に加熱された。メタロセン触媒は、3 mgのジー n-ブチル-シランジイル-ビス (9-フルオレニル

)  $ZrCl_2$ を、イソパル(isopar)中のメチルアルモキサン溶液に溶解することによって調製された( $Al/Zr=5000$ )。周囲温度で10分間攪拌後、混合物を、50℃の反応器に注入した。重合は、一定の温度で1時間行われた。触媒活性は、ポリマー49.1kg/触媒1g/時間であった。

ポリマーの結晶化度は、DSCでの測定には低過ぎた。 $M_n$ は110,000であった。

#### 【0010】

キシレン(1200~1400ml)、i-PP30g、上記の様にして調製されたm-aPP12.5g、及びイルガノックスB225耐酸化剤0.0425gを、コンデンサー、温度計及び機械的攪拌機を備えた2リットル反応フラスコに加えた。i-PPは、3g/10分のメルトインデックス、95.4%のアイソタクチック指数及び~700,000の $M_w$ を有し、Montell USA Inc.から市販されている。イルガノックスB225は、イルガノックス1010(テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]-メタン)1部と、イルガホス168(トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト)1部とのブレンドで、Ciba Speciality Chemicals Corp.から市販されている。混合物を窒素で30分間パージし、次いで、130℃まで加熱して全てのポリマーをキシレンに溶解した。このキシレン溶液を、次いで、冷メタノール(-78℃)にゆっくりと注入した。白色のポリマーが沈殿した。このポリマーブレンドを、次いで、濾過し、冷メタノールで洗浄し、真空オーブン(60℃/10mmHg)で12時間乾燥した。この白色ポリマーブレンドを、1.016mm(40ミル)厚のフィルムに圧縮成形し、次いで、照射の為に1cm×0.5cmの小片とした。

#### 【0011】

この小片を反応管中に入れ、ポリマーが放射線処理の為に不活性雰囲気下にあることを確実にする為に、反応管を窒素で1時間パージした。パージ後、反応管を密閉し、電子ビームの下でポリマーブレンドを照射した。照射後、反応管を80℃に設定されたオーブン中に1.5時間置き、次いで、140℃の第二のオーブン中に更に1.5時間置いた。室温に冷却後、ポリマーブレンドは評価に付さ

れた。

6 Mradでの照射後のi-PPとm-aPPの様々な量を含むブレンドのレオロジー性が表1に示される。

【0012】

【表1】

表1						
		MT (cN)	VB (cm/sec)	$\eta^*$ @ 0.1rad/sec (Pa-sec)	App.PI	$\tan \delta$ @ 0.1rad/sec
i-PP (wt%)	m-aPP (wt%)	6 Mrad				
100	0	15.3	6.7	15840	6.05	2.01
85	15	12.9	11.6	13680	5.37	2.16
75	25	7.3	18.1	10010	4	2.68
50	50	14.4	6.8	17090	4.67	2.05
0	100	18.9	2.1	19460	12	1.57

放射線の様々な線量に対する50質量%i-PPと50質量%m-aPPのブレンドのレオロジー性は、表2に示される。

【0013】

【表2】

表 2					
i-PP/m-aPP (50/50 Mrad)	MT (cN)	VB (cm/sec)	$\eta^*$ @ 0.1rad/sec (Pa-sec)	App.PI	$\tan \delta$ @ 0.1rad/sec
3	9.1	13.9	25910	3.29	2.13
4.5	11.8	8.9	23010	4.25	1.98
6	14.4	6.8	17090	4.67	2.05
9	28.7	3.1	15850	6.36	1.87

表において、MTは、センチニュートン（cN）での溶融張力であり、VBは、破断時の速度であり、 $\eta^*$ は、低剪断粘度であり、App.PIは、見掛けの多分散指数であり、 $\tan \delta = G'' / G'$ である（ここで、 $G''$ は損失弾性係数であり、 $G'$ は貯蔵弾性係数である）。低 $\tan \delta$ は、高溶融弾性の指標である。

表1のデータは、6Mradの放射線量において、ブレンドがm-aPPを25%以上含む時は、溶融張力が、m-aPPの量が増加するにつれて増加する事を示す。表2のデータは、i-PPとm-aPPの50/50ブレンドに対しては、放射線量の増加と共に、溶融張力は増加し、低剪断粘度は減少することを示す。

【0014】

### 実施例 2

この実施例は、高溶融強度のプロピレンホモポリマー単独と比較した時のi-PPとm-aPPの二つのブレンドの引張り性を示す。

高溶融強度のプロピレンホモポリマー（HMS PP）は、実施例1に記載のi-PPを、不活性雰囲気中で9Mradの放射線量で照射して造られたもので、Montell USA Inc.から市販されている。ブレンド中のi-PPとm-aPPは実施例1に記載されているものである。両方のブレンドは、9Mradの放射線量で照射された。

ポリマーブレンドは、次の成形条件を使用して0.5mmのブランクに圧縮成

形した：加圧なしで、200℃で4分間、次いで、200℃で13.7MPa（2000psig）で3分間。次いで、このブランクを周囲条件の下で15分間冷却した。

ASTM D1708-95により、マイクロ引張りダイを備えたDewes-Gumbの手動排出プレスを使用して、マイクロ引張りバーを切り出した。このバーを、ASTM D1708-96により、インストロンModel42202試験機でテストした。テスト結果は、表3で示される。

【0015】

【表3】

表 3				
熔融強度 (cN)	ポリマー	ヤング率 (MPa)	降伏点応力 (MPa)	降伏点歪み (%)
25	HMS PP	1111	29	8
30	i-PP/m-aPP (75/25)	351	13	16
26	i-PP/m-aPP (50/50)	86	5	34

データは、ブレンドが、単独の高熔融強度のアイソタクチックポリプロピレンに類似の高熔融強度を有するが、尚一層軟質で、即ち、ヤング率が小さいことを示す。

ここに開示された本発明のその他の特徴、利点及び実施態様は、先の開示を読むことによって当業者には容易に明らかとなるであろう。この点については、本発明の特定の実施態様が相当詳細に記載されたが、それらの実施態様の変化並びに変更は、開示され且つクレームされている本発明の精神及び範囲から逸脱すること無しに行うことが出来る。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/IB 00/00422

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 634 441 A (HIMONT INC) 18 January 1995 (1995-01-18) abstract; claims 1-17 page 2, line 30-60 page 3, line 1-10, 15-19 page 5, line 1-5 page 9, line 15, 21; table 1	1-10
Y	WO 96 23838 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8 August 1996 (1996-08-08) page 1, line 5-10 page 4, line 10 abstract; claims 1-11	1-10
A	US 5 686 533 A (GAHLEITNER MARKUS ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) abstract; claims 1-6 column 2, line 5-10, 15-20; tables 2, 4	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)

"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2000

Date of mailing of the international search report

06/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentplan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Bergmans, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/IB 00/00422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0634441 A	18-01-1995	US 5414027 A	09-05-1995
		AT 166368 T	15-06-1998
		CA 2128064 A	16-01-1995
		CN 1105033 A	12-07-1995
		DE 69410357 D	25-06-1998
		DE 69410357 T	08-10-1998
		JP 7138430 A	30-05-1995
		MX 9405377 A	31-01-1995
		US 5541236 A	30-07-1996
		US 5605936 A	25-02-1997
WO 9623838 A	08-08-1996	US 5539056 A	23-07-1996
		US 5516848 A	14-05-1996
		CA 2209773 A	08-08-1996
		DE 69607147 D	20-04-2000
		EP 0807143 A	19-11-1997
		JP 11500474 T	12-01-1999
US 5686533 A	11-11-1997	US 5955625 A	21-09-1999
		AT 405286 B	25-06-1999
		AT 170995 A	15-11-1998
		AT 174045 T	15-12-1998
		DE 59600899 D	14-01-1999
		EP 0768338 A	16-04-1997
		ES 2125079 T	16-02-1999
		JP 9169877 A	30-06-1997

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW